第 42 卷 第 4 期
2022 年 8 月

桂 林 电 子 科 技 大 学 学 报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 42, No. 4
Aug. 2022

一种离子液体添加剂在可印刷介观钙钛矿太阳能电池中的阴阳离子协同策略

佘 斌[1]，王栋杰[1]，张 坚[1,2]

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林 541004；
2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室，广西 桂林 541004)

摘 要：为了提升可印刷介观钙钛矿太阳能电池(MPSCs)的器件性能及长期稳定性，提出了一种阴阳离子协同策略，即将离子液体添加剂 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EMIMAC)引入钙钛矿活性层中并用于制备高效稳定的 MPSCs。实验结果表明，咪唑离子($EMIM^+$)通过配位效应实现了离子态缺陷钝化(如 Pb^{2+} 和 PbI_3^-)，促进了钙钛矿结晶。另一方面，醋酸根离子(AC^-)与 TiO_2 的配位同时钝化了 TiO_2 表面上的氧空位缺陷，从而改善了 TiO_2/钙钛矿界面的界面接触。因此，EMIMAC 中 $EMIM^+$ 离子和 AC^- 离子的协同效应实现了更好的钙钛矿结晶度、更有效的电荷传输和更低的非辐射复合。最终，MPSCs 的能量转换效率(PCE)从 13.83%提高到 15.48%，且滞后可忽略不计。此外，未封装的 MPSCs 暴露于空气中(RH=50±5%)60 d 后仍保持初始 PCE 的 90%，表现出优异的长期稳定性。实验结果表明，离子液体添加剂 EMIMAC 可以有效提升器件的 PCE 和稳定性，为进一步改善器件性能提供了一种有效策略。

关键词：介观钙钛矿太阳能电池；离子液体；添加剂；缺陷钝化；界面

中图分类号：TM914.4 **文献标志码**：A **文章编号**：1673-808X(2022)04-0265-09

An anion-cation synergistic strategy of ionic liquid additives in printable mesoscopic perovskite solar cells

SHE Bin[1], WANG Dongjie[1], ZHANG Jian[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: To enhance the device-performance and long-term stability of printable mesoscopic perovskite solar cells (MPSCs), an anion-cation synergistic strategy is proposed to introduce the ionic liquid additive 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIMAC) into the perovskite active layer and use it for the preparation of efficient and stable MPSCs. The experimental results indicate that the imidazole ($EMIM^+$) cation enables ionic defect passivation (e. g., Pb^{2+} and PbI_3^-) through the coordination effect, which is believed to be beneficial for perovskite crystallization. On the other hand, the acetate (AC^-) anion tends to coordinate with TiO_2 to passivate the oxygen vacancy defects on the TiO_2 surface for improved interfacial contact at the TiO_2/perovskite interface. As a result, the synergistic effects of the $EMIM^+$ cation and AC^- anion in the EMIMAC achieves better perovskite crystallinity, more efficient charge transport, and lower nonradiative recombination. The power conversion efficiency (PCE) of the MPSCs increased from 13.83% to 15.48%, accompanied by a negligible hysteresis. Furthermore, the unencapsulated MPSCs exhibited excellent long-term stability by maintaining 90% of the initial PCE after exposure in air (RH=50±5%) for 60 days. The experimental results indicate that the ionic liquid additive EMIMAC can effectively enhance the PCE and stability of the device, providing an effective strategy for further improving the device-performance.

收稿日期：2022-04-05
基金项目：国家自然科学基金(61774050)；广西自然科学基金(2019GXNSFGA245005，2021GXNSFBA075026)；广西科学研究与技术发展计划(2020ZYZX2005)
通信作者：张坚(1977—)，男，教授，博士，研究方向为有机光电材料与器件。E-mail：jianzhang@guet.edu.cn
引文格式：佘斌，王栋杰，张坚．一种离子液体添加剂在可印刷介观钙钛矿太阳能电池中的阴阳离子协同策略[J]．桂林电子科技大学学报，2022，42(4)：265-273.

Key words: mesoscopic perovskite solar cells; ionic liquid; additive; defect passivation; interface

得益于钙钛矿优异的光伏性能,有机-无机杂化金属卤化物钙钛矿太阳能电池(PSCs)得到了广泛的研究并取得了长足的发展[1-4],其能量转换效率(PCE)在短短几年内从 3.8%提高到 25.7%[5-6]。尽管 PSCs 在过去几年中已经取得了较为出众的成果,但大部分的高性能器件都出自平面 PSCs。在平面 PSCs 中,不可避免地要使用一些贵金属电极[7](如 Au、Ag)和稀有空穴传输材料[8](如 Spiro-OMeTAD),这极大地增加了 PSCs 的制造成本。同时,一些严苛且复杂的工艺[9](如热蒸发、旋涂)也不利于大规模生产。因此,简化制备工艺并降低材料成本将有助于 PSCs 商业化应用。

2013 年,Ku 等[10]开发了一种无空穴传输层的碳基可印刷介观钙钛矿太阳能电池(MPSCs),其结构为 FTO/致密 TiO_2(c-TiO_2)/介孔 TiO_2(mp-TiO_2)/介孔 ZrO_2(mp-ZrO_2)/介孔碳(mp-Carbon)。MPSCs 因其简单的丝网印刷技术和较低的制造成本而广受青睐,此外它采用了碳取代金属对电极,并省略了昂贵的空穴传输材料。与平面 PSCs 相比,MPSCs 中不存在真正意义上的钙钛矿薄膜,而是无数纳米尺寸的晶体分散在 mp-TiO_2/mp-ZrO_2/mp-Carbon 的三层介孔支架中[11]。从钙钛矿自身来看,钙钛矿晶体的结晶质量将直接影响器件的最终性能。此外,由于在这种结构中省略了空穴传输层,因此,介观 TiO_2 层作为电子传输层将对电荷提取和传输起至关重要的作用[12]。然而,研究表明,在 TiO_2 表面存在大量的氧空位缺陷,这些缺陷会作为电荷复合中心,导致电荷提取更加困难[13-14]。因此,另一个关键问题在于有效地调节 TiO_2/钙钛矿界面上的界面接触,减少不利的非辐射复合,从而提高器件性能。

对于 MPSCs 来说,迫切需要开发一种简单的策略来同时促进钙钛矿结晶和改善 TiO_2/钙钛矿界面上的界面接触。离子添加剂的应用已被证明是一种简单且高效的处理手段,该策略可通过阴离子和阳离子同时或部分地实现其特定的功能[15-17]。特别是离子液体(ILs),由于具有高的载流子迁移率和良好的电化学稳定性而被认为是促进 PSCs 电荷传输和提取的高效添加剂[18]。离子液体添加剂可以钝化某些缺陷,并通过合理设计阴阳离子来调节界面,从而减少非辐射复合和离子迁移。Bai 等[19]证明了 $BMIM^+$ 和 BF_4^- 的联合作用减缓了钙钛矿活性层中的离子迁移,实现了设备的长期稳定运行。Du 等[20]用离子液体添加剂 $EMIMHSO_4$ 有效钝化了 $CsPbI_3$ 中的缺陷,改善了界面能级匹配。Wu 等[21]采用离子液体添加剂乙酸甲铵(MAAc)制备了高质量的钙钛矿薄膜。然而,目前的研究仍主要集中在平面 PSCs 上,关于 MPSCs 的报道还很少[22-23]。这自然产生了一个问题,即离子液体用于调节钙钛矿结晶和界面接触的可能性。因此,合理设计 ILs 分别用于钝化钙钛矿和 mp-TiO_2 缺陷对于提高 MPSCs 器件效率和稳定性具有重要意义。

鉴于此,提出了一种阴阳离子协同策略,将离子液体添加剂 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EMIMAC)引入钙钛矿活性层中并制备高效稳定的 MPSCs。$EMIM^+$ 阳离子和 AC^- 阴离子分别作用于钙钛矿和 TiO_2 表面,导致了离子型缺陷钝化和界面接触改善。这种协同效应实现了更高的钙钛矿结晶度,更有效的电荷传输,以及更低的非辐射复合。

1 实验

1.1 材料

碘甲胺(MAI)和碘化铅(PbI_2)购自西安宝莱特光电科技有限公司,EMIMAC 购自 Aladdin,γ-丁内酯(GBL)和双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯(75%的异丙醇溶液)购自 Sigma-Aldrich,5 氨基戊酸氢碘酸盐(5-AVAI)购自 TCI,无水乙醇和异丙醇购自西陇科学股份有限公司,FTO 导电玻璃、TiO_2 浆料、ZrO_2 浆料和碳浆料购自湖北万度光能有限责任公司。所有材料和试剂无需提纯即可直接使用。

1.2 器件制备

通过激光蚀刻对 FTO 导电玻璃进行剥离,形成独立的电极图案,然后用洗涤溶液、去离子水和无水乙醇对 FTO 进行超声清洗,随后将其放置在烘箱中干燥备用。取洗净的 FTO 导电玻璃置于 450 ℃热台上,将 TiO_2 致密层前驱体溶液均匀喷涂在 FTO 导电玻璃上,利用高温热解制得致密 TiO_2 层(c-TiO_2)。通过丝网印刷在 c-TiO_2 层上依次印刷上 mp-TiO_2 层、mp-ZrO_2 层以及 mp-Carbon 层,然后在 400 ℃下退火 40 min 以形成 3 层介孔结构。当冷却到室温时,将钙钛矿前驱体溶液滴在碳膜上,使其自由扩散,待溶液扩散均匀后,将器件于 50 ℃下退火 4 h,从而完成器件制备。

1.3 测试与表征

钙钛矿薄膜的傅里叶变换红外光谱(FTIR)通过红外光谱仪测得，其型号为 Nicolet 6700；钙钛矿薄膜的 X 射线光电子能谱图(XPS)和紫外光电子能谱图(UPS)均通过 X 射线光电子能谱仪测得，其型号为 Escalab 250xi；钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱(UV-vis)通过紫外-可见分光光度计测得，其型号为 Lambda 365；X 射线衍射图谱(XRD)通过 X 射线衍射仪测得，其型号为 D8 Advance，其中 X 射线源为 CuKα，测试条件为 40 kV 和 44 mA；钙钛矿薄膜表面和器件截面处的微观形貌通过扫描电子显微镜测得，其型号为 Quanta 450 FEG；稳态光致发光(PL)光谱和时间分辨光致发光(TRPL)光谱通过型号为英国爱丁堡 FS 5 的荧光光谱仪测得。

器件的 J-V 特性曲线和稳定效率通过 Keithley 2400 数字源表和太阳模拟器测量，其型号为 XES-40S3，测试条件为 AM 1.5 G，测量面积为 0.1 cm^2；器件的单色入射光子-电流转换效率(IPCE)通过光电化学系统测得，其型号为 Enlitech, QE-R；器件的电化学阻抗谱(EIS)利用电化学工作站测得，其型号为 CHI760E，上海辰华仪器有限公司，测试条件为暗态，测试频率范围为 0.1～1×10^6 Hz。

2 结果和讨论

2.1 作用机理及薄膜质量分析

FTIR 用于分析 EMIMAC 与钙钛矿的相互作用。如图 1(a)所示，退火薄膜的 FTIR 显示，在 EMIMAC 中 C—N 键的拉伸振动峰位于 1 171.13 cm^{-1}，而在 $MAPbI_3$+EMIMAC 薄膜中该峰位置移动至 1 162.14 cm^{-1}。这可以解释为 EMIMAC 中咪唑环上的 C—N 键与 $MAPbI_3$ 薄膜中未配位 Pb^{2+} 之间的配位作用，这有效地钝化了离子缺陷[24]。为了进一步证明 $MAPbI_3$ 与 EMIMAC 之间的相互作用，分析了有无 EMIMAC 的 $MAPbI_3$ 薄膜的 X 射线光电子光谱(XPS)。如图 1(b)所示，与 $MAPbI_3$ 相比，加入 EMIMAC 的 $MAPbI_3$ 中 Pb 4f 的结合能向更高的能量移动了 0.15 eV，这证实了低配位的 Pb^{2+} 与咪唑环上带有孤电子对的 N 原子之间的配位作用。此外，图 1(c)中 I 3 d 光谱的结合能也同样向更高的能量转移，这表明 PbI_3^- 缺陷的钝化以及 Pb 和 I 的配位增强[25]。

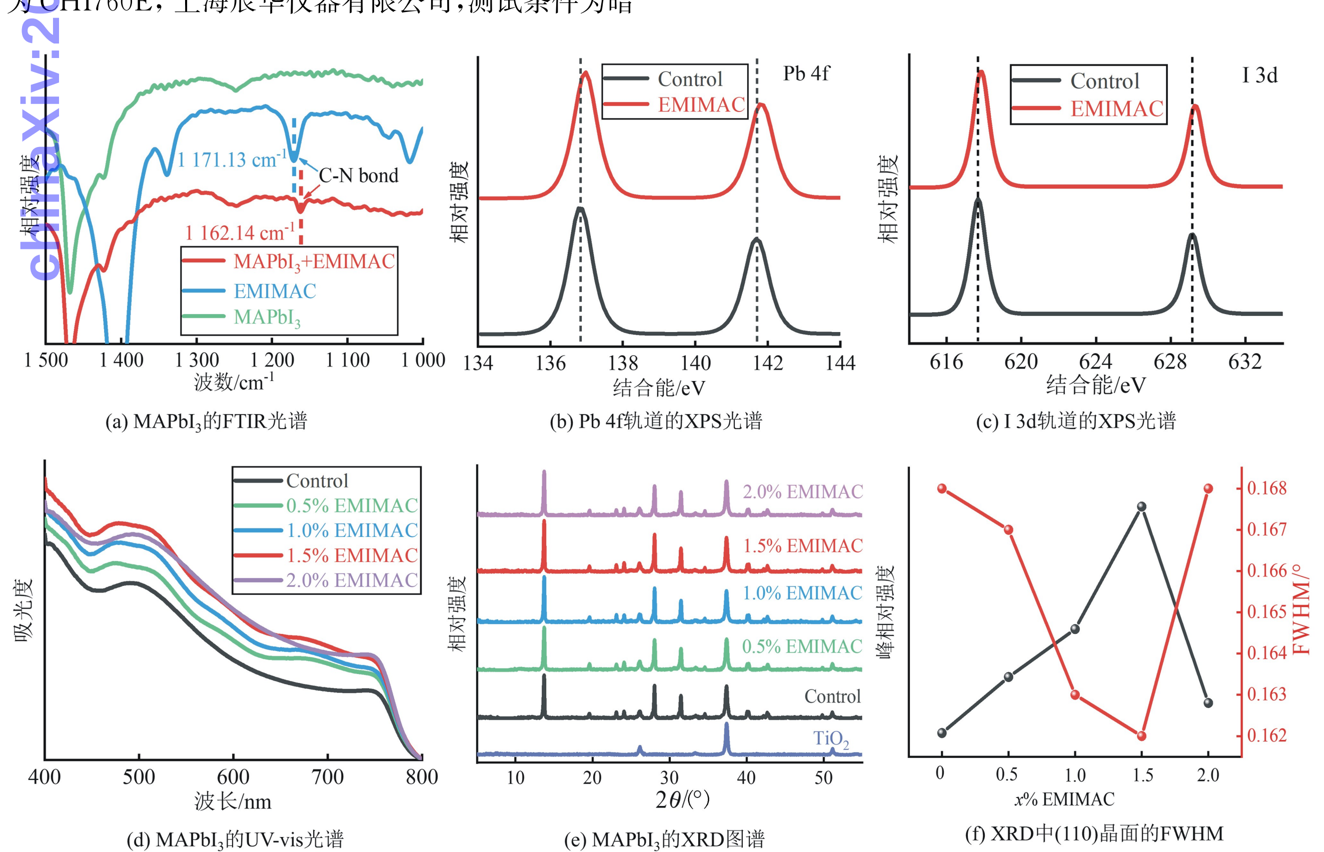
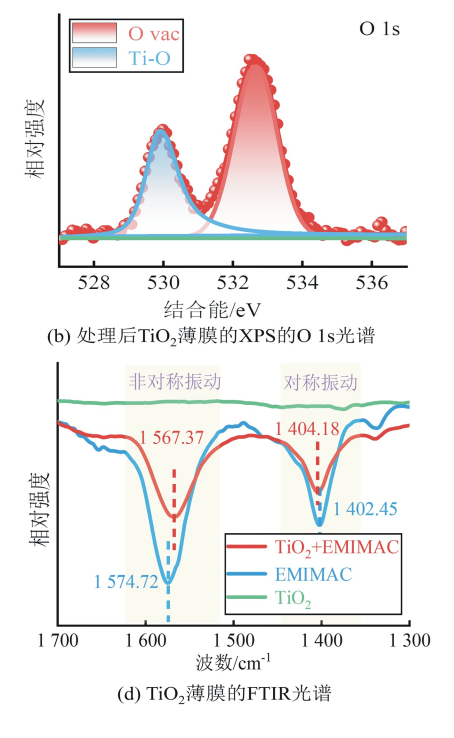


图 1 EMIMAC 与钙钛矿的相互作用及钙钛矿薄膜质量分析

通过 UV-Vis 对钙钛矿薄膜的光学特性进行分析，结果如图 1(d)所示。与标准样品相比，添加 EMIMAC 的 $MAPbI_3$ 薄膜的光吸收强度明显增强，这意味着 EMIMAC 的添加增强了钙钛矿的结晶度，从而导致光子收集能力增强[26]。在添加摩尔百分数为 1.5%时，强度达到最高。此外，XRD 被用于分析 EMIMAC 对钙钛矿薄膜的结晶动力学的影响。如图 1(e)所示，$MAPbI_3$ 薄膜的主要特征衍射峰位于 13.73°、28.04°和 31.45°，分别对应于钙钛矿的(110)、(220)和(310)晶面[27]。该衍射图谱上未见额外的衍射峰，即 EMIMAC 不影响钙钛矿自身晶体结构。XRD 图谱上可以明显观察到添加剂 EMIMAC 增强了特征衍射峰的衍射强度，提高了钙钛矿的结晶度，并且 1.5%的 EMIMAC 样品表现出更强的衍射强度。此外，如图 1(f)所示，(110)晶面的半峰宽(FWHM)也进一步证实了钙钛矿结晶度的提高。随着 EMIMAC 添加浓度的增加，(110)晶面的衍射强度先增强后减小，而 FWHM 则呈现相反的趋势。值得注意的是，在 1.5%的 EMIMAC 样品中发现了最强的峰强度和最窄的 FWHM。较窄的 FWHM 意味着添加 EMIMAC 的钙钛矿薄膜具有最佳的结晶特性，晶体缺陷较少[28]。

mp-TiO_2 支架是钙钛矿纳米晶体主要的承载层，负责电子转移，其表面的化学状态极大地影响电荷提取和传输。研究表明，—COO^- 基团可以与 TiO_2 配合，钝化其表面的氧空位缺陷[29-30]。因此，EMIMAC 倾向于阴离子部分锚定在 TiO_2 表面[31]。首先，采用 XPS 分析了 mp-TiO_2 表面的化学状态。(图 2a-c)。O 1 s 光谱通过高斯-洛伦兹曲线拟合后显示出 2 个主峰，分别来自 Ti-O 键和氧空位[32]。与原始 mp-TiO_2 薄膜相比，EMIMAC 处理后的 mp-TiO_2 薄膜的氧空位从 56.15%(图 2b)减少到 54.23%(图 2a)，这表明 EMIMAC 可以钝化氧空位缺陷以提高 mp-TiO_2 薄膜的质量。此外，图 2(c)表明，随着 EMIMAC 的加入，Ti 2p 的峰强度减弱，这证实了 EMIMAC 锚定在 TiO_2 表面导致了 Ti 元素信号被部分屏蔽[33]。同时，EMIMAC 和 mp-TiO_2 薄膜之间的相互作用被 Ti 2p 峰的移动所证实。为了深入分析这种相互作用的机制，通过 FTIR 对退火薄膜(TiO_2，EMIMAC 和 TiO_2＋EMIMAC)进行了化学官能团分析。如图 2(d)所示，在 EMIMAC 中观察到—COO^- 的共振峰，透射带区域在 1 300～1 600 cm^{-1}。其中一个拉伸振动峰属于—COO^- 基团的不对称振动，它位于 1 550～1 615 cm^{-1}；另一个属于对称振动，位于 1 300～1 400 cm^{-1}。加入 EMIMAC 的退火薄膜的共振峰移到较低的波数，表明上述相互作用来自—COO^- 基团和 TiO_2 之间的结合，导致了 mp-TiO_2 薄膜的缺陷钝化。较少的薄膜缺陷改善了 TiO_2/钙钛矿界面的界面接触，从而促进了电荷转移。

(a) 原始TiO_2薄膜的XPS的O 1s光谱



(b) 处理后TiO_2薄膜的XPS的O 1s光谱

(c) 处理前后TiO_2薄膜的XPS的Ti 2p光谱

(d) TiO_2薄膜的FTIR光谱

图 2　EMIMAC 与 TiO_2 薄膜的相互作用分析

2.2　器件结构及分子结构

图 3(a)为 MPSCs 的结构示意图，其中 mp-TiO_2、mp-ZrO_2 和 mp-Carbon 依次被印刷在 FTO 玻璃基底上。正如图 3(b)的 SEM 图像所示，钙钛矿前驱体溶液通过一步滴注填充到整个支架中，再进行退火和结晶。该器件的能级图如图 3(c)所示，由于合适的能级排列，介孔支架中的电子和空穴可以有效地被提取和转移，最终分别注入各电极[34]。为了增强光子收集和有效的电荷传输，提高介孔支架中钙钛矿的晶体质量和晶体负载量至关重要[35]。EMIMAC 的分子结构和球棍模型如图 3(d)所示，它拥有一个咪唑($EMIM^+$)阳离子和一个醋酸(AC^-)阴离子。图 3(e)为 EMIMAC 离子液体中 $EMIM^+$ 和 AC^- 产生协同效应的潜在机制示意图。$EMIM^+$ 可以通过配位效应钝化离子缺陷(如 Pb^{2+} 和 PbI_3^-)，这被认为有利于钙钛矿的结晶。另一方面，AC^- 阴离子倾向于与 TiO_2 作用，以钝化 TiO_2 表面的氧空位缺陷，改善 TiO_2/钙钛矿界面的界面接触。因此，可以认为 MPSCs 的性能提升得益于离子液体添加剂 EMIMAC 的阴阳离子协同作用。

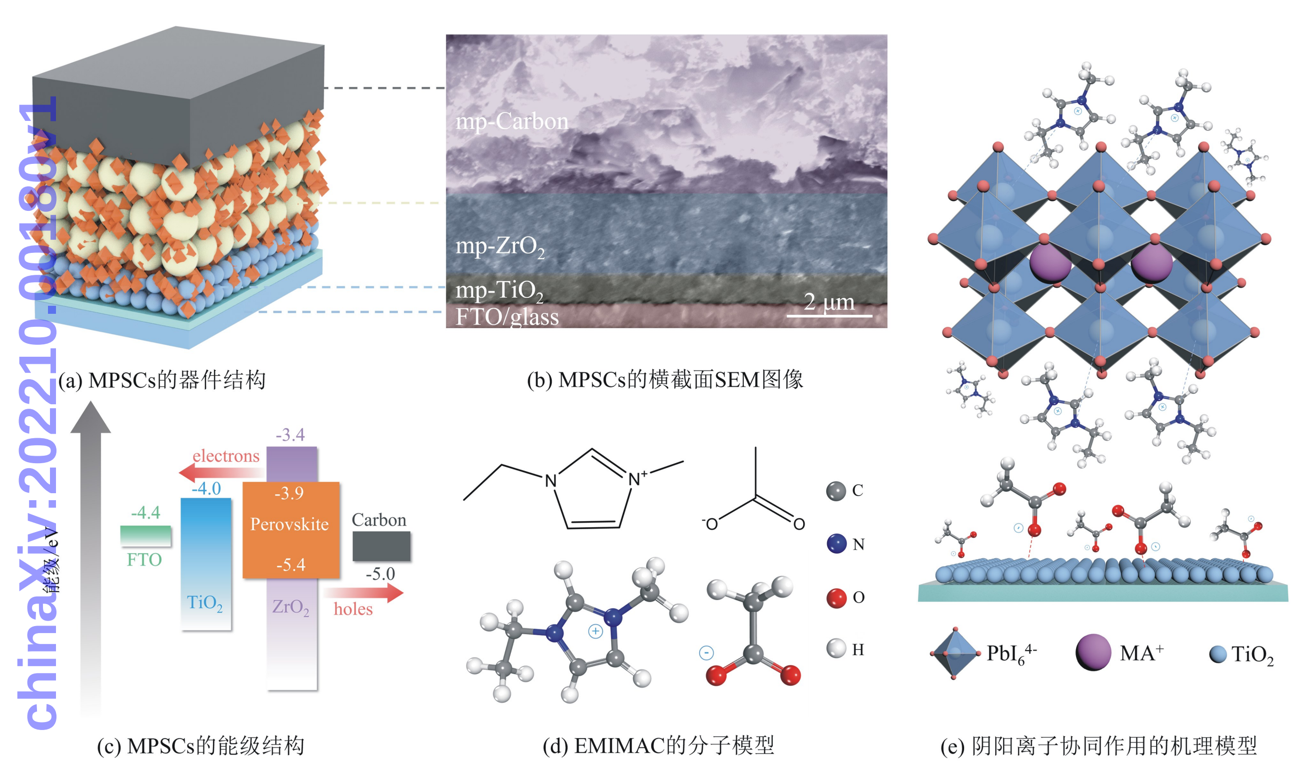


图 3　MPSCs 的器件结构、能级结构、EMIMAC 分子结构及作用机理模型

2.3　钙钛矿载流子动力学分析

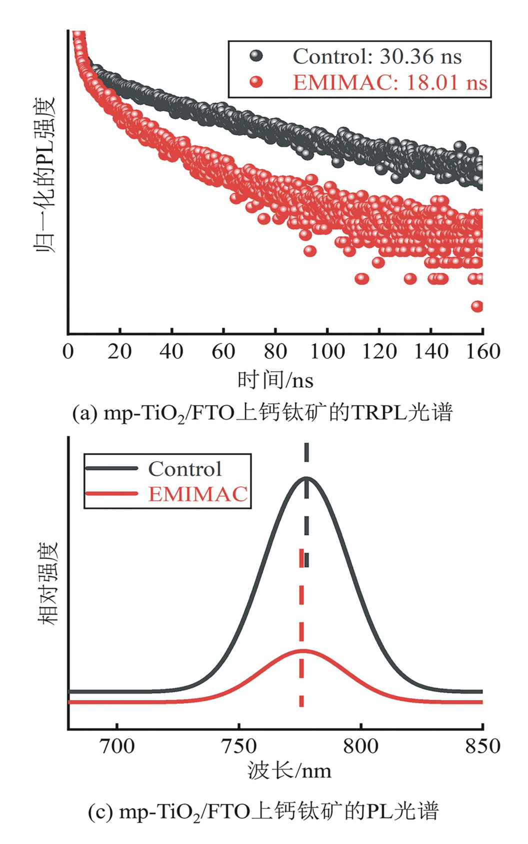
TRPL 和 PL 用于分析 EMIMAC 对电子转移和非辐射复合的影响[36]。测试样品分别在 mp-TiO_2/FTO 和 mp-ZrO_2/玻璃衬底上制备。TRPL 的衰减曲线根据双指数函数进行拟合[37]。TRPL 拟合的特定参数和计算的平均寿命如表 1 所示。

在 mp-TiO_2/FTO 上，标准样品的平均载流子寿命为 30.37 ns，加入 EMIMAC 后，该值下降到 18.04 ns(图 4a)。对于样品 mp-TiO_2/钙钛矿，PL 衰减对应于从钙钛矿到 TiO_2 的电荷转移过程[38]。因此，较短的载流子寿命意味着更快的电荷提取率和良好的界面接触。这也被 PL 光谱上较高的荧光淬灭所证实(图 4c)。

表 1　不同基底上添加和不添加 EMIMAC 的 $MAPbI_3$ 薄膜的 TRPL 拟合参数

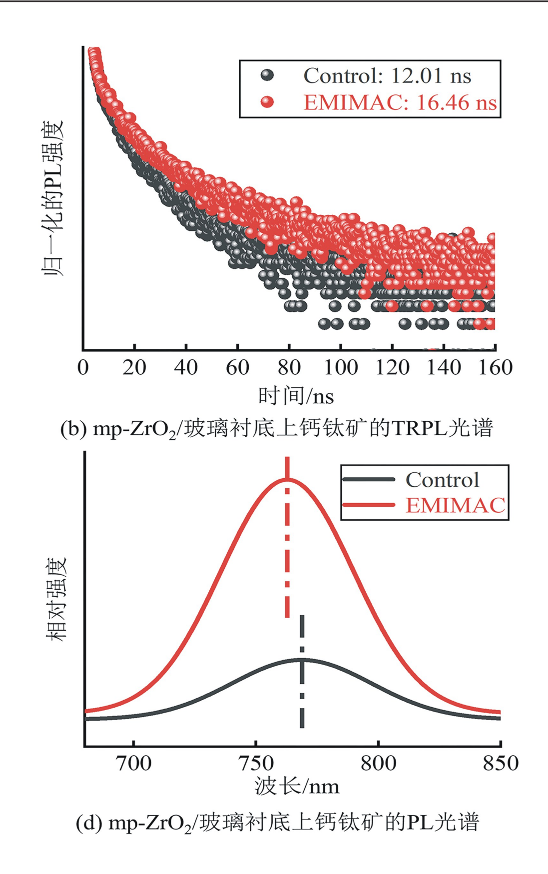
基底	样品	τ_1/ns	A_1	τ_2/ns	A_2	τ_{ave}/ns
ZrO_2	Control	3.11	0.70	16.08	0.30	12.05
	EMIMAC	3.73	0.68	21.16	0.32	16.41
TiO_2	Control	0.98	0.58	31.63	0.42	30.37
	EMIMAC	1.80	0.67	20.88	0.33	18.04

在 mp-ZrO_2/玻璃衬底上，添加 EMIMAC 的钙钛矿薄膜的平均载流子寿命为 16.41 ns，而标准样品仅为 12.05 ns(图 4b)。这表明 EMIMAC 钝化了钙钛矿薄膜的复合中心，抑制了非辐射复合，从而促进了载流子的传输。这一结论也被 mp-ZrO_2 的稳态 PL 所证实



(a) mp-TiO_2/FTO上钙钛矿的TRPL光谱

(c) mp-TiO_2/FTO上钙钛矿的PL光谱



(b) mp-ZrO_2/玻璃衬底上钙钛矿的TRPL光谱

(d) mp-ZrO_2/玻璃衬底上钙钛矿的PL光谱

图 4 钙钛矿载流子动力学分析



(图 4d)。加入 EMIMAC 的钙钛矿薄膜的 PL 强度高于标准样品,表明非辐射复合的减少和陷阱密度的降低。同时,观察到 PL 峰的位置从 769.1 nm 蓝移到 762.9 nm,这也是由于非辐射复合减少所引起[39]。

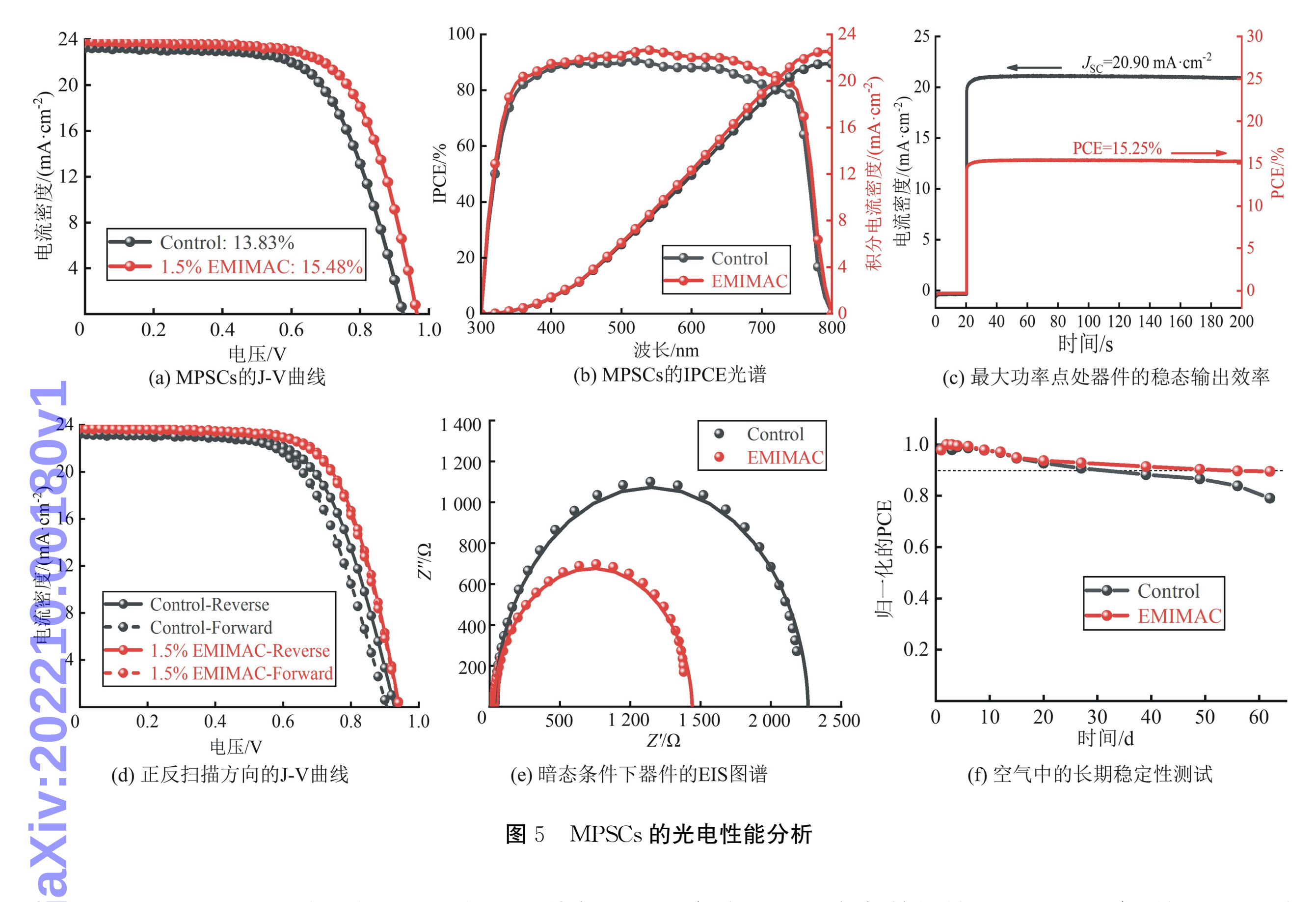
2.4 器件光电性能分析

为了分析 EMIMAC 的阴阳离子协同效应对光伏性能的影响,全面评估了 MPSCs 的器件性能。影响器件性能的 4 个基本的光伏参数[40]包括开路电压(V_{OC})、短路电流(J_{SC})、填充因子(FF)和能量转换效率(PCE)。图 5(a)为标准器件(PCE=13.83%)和实验器件(PCE=15.48%)的典型电流密度-电压(J-V)曲线。表 2 为含有不同浓度 EMIMAC 的 MPSCs 的详细参数。对于标准器件,平均 PCE 为 13.89±0.35%,J_{SC}=23.29±0.09 mA·cm^{-2},V_{OC}=0.92±0.01 V,FF=64.77±1.83%。相比之下,所有添加了 EMIMAC 的 MPSCs 都表现出卓越的器件性能。浓度为 1.5% EMIMAC 的 MPSC 的平均 PCE 达到 15.15±0.19%。该结果归因于更好的钙钛矿结晶、更低的薄膜缺陷以及阴阳离子的协同作用导致的较少电荷复合。

图 5(b)比较了有无 EMIMAC 的 MPSCs 的 IPCE。在 400~750 nm 区域内 IPCE 的显著增强有助于光电转换并提高电流密度[41]。根据 IPCE 计算得出的 J_{SC} 积分值分别为 21.46、22.53 mA·cm^{-2},这与 J-V 曲线是一致的。在 J-V 曲线的正向和反向扫描中通常会观察到滞后现象,据推测是源于界面上的电荷转移和复合过程[42]。迟滞效应指数(HEI)被用于评估迟滞效应的大小[43]。如图 5(c)所示,计算出的标准器件的 HEI 为 0.052,而实验器件的这一数值减少到 0.005。显然,添加了 EMIMAC 的 MPSCs 的滞后效应被显著抑制,这归因于更快的电荷提取率和良好的界面接触。随后,测量了实验器件在连续照明下的稳态效率输出以模拟器件正常工作状态,如图 5(d)所示。在 730 mV 的最大功率获得了 20.90 mA·cm^{-2} 的稳定 J_{SC},对应于 15.25% 的稳态输出效率,这与 J-V 曲线测试的最高 PCE 相匹配。

为了分析 EMIMAC 引入前后器件内部电荷转移过程,测试了器件的 EIS 图谱。如图 5(e)所示,该图为 EIS 测试结果的奈奎斯特图谱,图中点图与线图的高度重合证明了测试结果的可靠性。图中只有一个半圆弧,即代表整个器件的电荷转移电阻(R_{ct})[44-45]。R_{ct} 从 2 229 Ω 降低到 1 411 Ω,较小的 R_{ct} 意味着从钙钛矿到碳电极的电荷传输阻力减小,即获得了更好的电荷转移能力,这有助于 FF 的显著

增强[41]。鉴于 MPSCs 的稳定性是一个面向应用的主要挑战,因此监测了在黑暗环境下(RH=50±5%)储存在空气中未封装器件的效率演变。如图 5(f)所示,添加了 EMIMAC 的 MPSCs 在 60 d 内保持了 90%的初始 PCE,这在稳定性方面远远超过了标准器件。稳定性的增强可以归因于钙钛矿结晶度的提高以及阴阳离子的协同作用在 TiO_2/钙钛矿界面上更好的电荷传输。



(a) MPSCs的J-V曲线　(b) MPSCs的IPCE光谱　(c) 最大功率点处器件的稳态输出效率

(d) 正反扫描方向的J-V曲线　(e) 暗态条件下器件的EIS图谱　(f) 空气中的长期稳定性测试

图 5　MPSCs 的光电性能分析

表 2　添加不同 EMIMAC 浓度的 MPSCs 的平均光伏参数

EMIMAC/%	V_{OC}/(V)	J_{SC}/(mA·cm^{-2})	FF/%	PCE/%
0	0.92±0.01	23.29±0.09	64.77±1.83	13.89±0.35
0.53	0.93±0.01	23.48±0.11	67.38±1.89	14.69±0.49
1.0	0.94±0.01	23.61±0.05	67.11±2.29	14.82±0.46
1.5	0.94±0.01	23.72±0.07	67.93±0.52	15.15±0.19
2.0	0.94±0.01	23.59±0.12	66.48±1.30	14.67±0.32

3　结束语

提出了一种用于 MPSCs 性能提升的高效策略。通过将离子液体添加剂 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EMIMAC)引入钙钛矿活性层中成功制备出高效稳定的 MPSCs,其 PCE 从 13.83% 显著提高到 15.48%。这是由于 $EMIMM^+$ 阳离子和 AC^- 阴离子的协同效应分别起到钝化离子缺陷和改善 TiO_2/钙钛矿界面接触的作用,在缺陷钝化、抑制非辐射复合、促进电荷传输等方面实现了性能优化。此外,添加 EMIMAC 的未封装器件在空气中(RH=50±5%)存放 60 d 后仍保持初始 PCE 的 90%。综上所述,离子液体添加剂 EMIMAC 可有效提升器件的 PCE 和稳定性,为进一步改善 MPSCs 的器件性能提供了一种高效的协同策略。

参考文献:

[1] BAKR Z H,WALI Q,FAKHARUDDIN A,et al. Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells[J]. Nano Energy,2017,34:271-305.

[2] PARK N G. Research direction toward scalable,stable,and high efficiency perovskite solar cells[J]. Advanced Energy Materials,2019,10(13):1903106.

[3] WANG Y B,LIU X,ZHOU Z M,et al. Reliable measurement of perovskite solar cells[J]. Advanced Materials,2019,31(47):1803231.

[4] LI H S,SHI J J,DENG J,et al. Intermolecular pi-pi conjugation self-assembly to stabilize surface passivation of highly efficient perovskite solar cells[J]. Advanced Materials,2020,32(23):1907396.

[5] NREL. Best research-cell efficiency chart[EB/OL]. ht-

tps://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

[6] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.

[7] DENG X Y, XIE L S, WANG S R, et al. Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125594.

[8] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. Scientific Reports, 2012, 2: 591-597.

[9] EZE V O, SEIKE Y, MORI T. Synergistic effect of additive and solvent vapor annealing on the enhancement of $MAPbI_3$ perovskite solar cells fabricated in ambient air[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(41): 46837-46845.

[10] KU Z L, RONG Y G, XU M, et al. Full printable processed mesoscopic $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ heterojunction solar cells with carbon counter electrode[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 3132-3136.

[11] WANG D J, ZHANG Z L, LIU J, et al. Synergistic effect of defect passivation and crystallization control enabled by bifunctional additives for carbon-based mesoscopic perovskite solar cells[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2021, 13(38): 45435-45445.

[12] YANG K, LIU S, DU J K, et al. Improving hole-conductor-free fully printable mesoscopic perovskite solar cells′ performance with enhanced open-circuit voltage via the octyltrimethylammonium chloride additive[J]. Solar RRL, 2021, 5(4): 2000825.

[13] TAN F R, SAIDAMINOV M I, TAN H R, et al. Dual coordination of Ti and Pb using bilinkable ligands improves perovskite solar cell performance and stability[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(45): 2005155.

[14] ZHANG Y Q, LIU X T, LI P W, et al. Dopamine-crosslinked TiO_2/perovskite layer for efficient and photostable perovskite solar cells under full spectral continuous illumination[J]. Nano Energy, 2019, 56: 733-740.

[15] LIN Y H, SAKAI N, DA P, et al. A piperidinium salt stabilizes efficient metal-halide perovskite solar cells[J]. Science, 2020, 369(6499): 96-102.

[16] LIU Y, GAO Y B, LU M, et al. Ionic additive engineering for stable planar perovskite solar cells with efficiency>22%[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 130841.

[17] KIM H, LEE J W, HAN G R, et al. Synergistic effects of cation and anion in an ionic imidazolium tetrafluoroborate additive for improving the efficiency and stability of half-mixed Pb-Sn perovskite solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 31(11): 2008801.

[18] YANG D, YANG R X, REN X D, et al. Hysteresis-suppressed high-efficiency flexible perovskite solar cells using solid-state ionic-liquids for effective electron transport[J]. Advanced Materials, 2016, 28(26): 5206-5213.

[19] BAI S, DA P M, LI C, et al. Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives[J]. Nature, 2019, 571(7764): 245-250.

[20] DU Y C, TIAN Q W, CHANG X M, et al. Ionic liquid treatment for highest-efficiency ambient printed stable all-inorganic $CsPbI_3$ perovskite solar cells[J]. Advanced Materials, 2022, 34(10): 2106750.

[21] WU Y Z, XIE F X, CHEN H, et al. Thermally stable $MAPbI_3$ perovskite solar cells with efficiency of 19.19% and area over 1 cm^2 achieved by additive engineering[J]. Advanced Materials, 2017, 29(28): 1701073.

[22] WANG D J, ZHANG Z L HUANG T H, et al. Crystallization kinetics control enabled by a green ionic liquid additive toward efficient and stable carbon-based mesoscopic perovskite solar cells[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2022, 14(7): 9161-9171.

[23] ZHANG W H, DU J K, QIU C, et al. Enhanced efficiency of printable mesoscopic perovskite solar cells using ionic liquid additives[J]. Chemical Communications, 2021, 57(33): 4027-4030.

[24] ZHANG Z Q, GUO T H, YUAN H B, et al. Reconstruction of the $(EMIm)_xMA_{1-x}Pb[(BF_4)_xI_{1-x}]_3$ interlayer for efficient and stable perovskite solar cells[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2021, 13(1): 727-733.

[25] SHAHIDUZZAMAN M, WANG L L, FUKAYA S, et al. Ionic liquid-assisted $MAPbI_3$ nanoparticle-seeded growth for efficient and stable perovskite solar cells[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2021, 13(18): 21194-21206.

[26] GAO J H, WANG J, AN Q S, et al. Over 16.7% efficiency of ternary organic photovoltaics by employing extra $PC_{71}BM$ as morphology regulator[J]. Science China Chemistry, 2019, 63(1): 83-91.

[27] LIU J, WANG D J, CHEN K, et al. Improved pore-filling and passivation of defects in hole-conductor-free, fully Printable mesoscopic perovskite solar cells based

on d-sorbitol hexaacetate-modified $MAPbI_3$[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(42): 47677-47683.

[28] LIU J, WANG D J, ZHANG Y, et al. Room-temperature-processed, carbon-based fully printed mesoscopic perovskite solar cells with 15% efficiency[J]. Solar RRL, 2021, 5(8): 2100274.

[29] LIU L F, MEI A Y, LIU T F, et al. Fully printable mesoscopic perovskite solar cells with organic silane self-assembled monolayer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(5): 1790-1793.

[30] CAO J, LV X D, ZHANG P, et al. Plant sunscreen and Co(II)/(III) porphyrins for UV-resistant and thermally stable perovskite solar Cells: from natural to artificial[J]. Advanced Materials, 2018, 30(27): 1800568.

[31] CHEN H, LIU T, ZHOU P, et al. Efficient bifacial passivation with crosslinked thioctic acid for high-performance methylammonium lead iodide perovskite solar cells[J]. Advanced Materials, 2020, 32(6): 1905661.

[32] ZHAO J H, ZHANG Y M, ZHAO X B, et al. Band alignment strategy for printable triple mesoscopic perovskite solar cells with enhanced photovoltage[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 2(3): 2034-2042.

[33] ZHAO J H, ZHANG Y M, ZHANG Q, et al. Efficient bifacial passivation enables printable mesoscopic perovskite solar cells with improved photovoltage and fill factor[J]. Solar RRL, 2020, 4(11): 2000288.

[34] MEI A Y, LI X, LIU L F, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability[J]. Science, 2014, 345(6194): 295-298.

[35] RONG Y G, KU Z L, MEI A Y, et al. Hole-conductor-free mesoscopic $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$ heterojunction solar cells based on anatase nanosheets and carbon counter electrodes[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(12): 2160-2164.

[36] LONG C Y, HUANG K Q, CHANG J H, et al. Creating a dual-functional 2D perovskite layer at the interface to enhance the performance of flexible perovskite solar cells[J]. Small, 2021, 17(32): 2102368.

[37] ZHANG W X, LI X D, FU S, et al. Lead-lean and MA-free perovskite solar cells with an efficiency over 20%[J]. Joule, 2021, 5(11): 2904-2914.

[38] LIU S, LI S, WU J W, et al. Amide additives induced a fermi level shift to improve the performance of hole-conductor-free, printable mesoscopic perovskite solar cells[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10(21): 6865-6872.

[39] WANG K L, LI X M, LOU Y H, et al. $CsPbBrI_2$ perovskites with low energy loss for high-performance indoor and outdoor photovoltaics[J]. Science Bulletin, 2021, 66(4): 347-353.

[40] WANG Y, WANG F F, GAO J H, et al. Organic photovoltaics with 300 nm thick ternary active layers exhibiting 15.6% efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(31): 9892-9898.

[41] CHEN J Z, RONG Y G, MEI A Y, et al. Hole-conductor-free fully printable mesoscopic solar cell with mixed-anion perovskite $CH_3NH_3PbI_{(3-x)}(BF_4)_x$[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(5): 1502009.

[42] LI D, TONG C H, JI W X, et al. Vanadium oxide post-treatment for enhanced photovoltage of printable perovskite solar cells[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7(2): 2619-2625.

[43] ARIVUNITHI V M, REDDY S S, SREE V G, et al. Efficiency exceeding 20% in perovskite solar cells with side-chain liquid crystalline polymer-doped perovskite absorbers[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(30): 1801637.

[44] CHEN H N, WEI Z H, HE H X, et al. Solvent engineering boosts the efficiency of paintable carbon-based perovskite solar cells to beyond 14%[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(8): 1502087.

[45] GUAN Y J, XU M, ZHANG W H, et al. In situ transfer of $CH_3NH_3PbI_3$ single crystals in mesoporous scaffolds for efficient perovskite solar cells[J]. Chemical Science, 2020, 11(2): 474-481.

编辑:张所滨